

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 37 17 467 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 17 467.3
㉔ Anmeldetag: 23. 5. 87
㉕ Offenlegungstag: 1. 12. 88

㉙ Int. Cl. 4:
A01 N 65/00
A 01 N 53/00
A 01 N 31/14
A 01 N 25/04
// (A01N 65/00,
31:14,27:00,31:02)

DE 37 17 467 A 1

㉚ Anmelder:
Pearson & Co (GmbH & Co), 5000 Köln, DE

㉛ Erfinder:
Le-Kim, Dac, Dr., 5000 Köln, DE

㉜ Biologisches Insektizidspray

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch biologische Synergiste und verbesserte Galenik die Wirksamkeit sowie die Lagerstabilität von Pyrethrin als Insektizidspray zu erhöhen.

Es wurde eine Insektizidspray-Formulierung beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung aus einer Mischung von Pyrethrin-Extrakt, Piperonylbutoxid und einer Mischung von Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl besteht. Die öligen Komponenten werden durch Emulgatoren in eine wäßrige, klare Emulsion gebracht, und bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0 gehalten.

Eine derartige Insektizid-Formulierung ist biologisch gut abbaubar, nicht toxisch für Warmblüter, sehr lagerstabil und hochwirksam gegen Insekten, wie durch Feldtests bewiesen worden ist.

DE 37 17 467 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch

Eine wäßrige, biologische Insektizidspray-Formulierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formulierung aus einer Mischung von je 0,5 bis 1,0% G/G Pyrethrin-Extrakt, Piperonylbutoxid und einer Mischung von Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl besteht. Die öligen Komponenten werden durch Emulgatoren in eine wäßrige, klare Emulsion gebracht, und durch geeignete organische Säuren bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0 gehalten.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige, biologische Insektizidspray-Formulierung bestehend aus: Pyrethrin-Extrakt, Piperonylbutoxid und einer Mischung von Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl, in klarer, wäßriger Emulsion, gepuffert bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0.

Eine derartige Insektizid-Formulierung ist biologisch gut abbaubar, nicht toxisch für Warmblüter, sehr lagerstabil und hochwirksam gegen Insekten.

Die insektizide Wirkung des Extrakts aus der Blume *Chrysanthemum cinerariae folium* Vis (synonym, *Pyrethrum cinerariae-folium* Trev.) ist seit mehreren Jahrhunderten bekannt. Insektensprays mit diesem Extrakt werden heute weltweit im Haushalt benutzt.

Der Extrakt enthält im wesentlichen 6 miteinander verwandte Moleküle, die ihre Wirkung gegenseitig verstärken:

1. Pyrethrin I,
2. Pyrethrin II,
3. Cinerin I,
4. Cinerin II,
5. Jasmolin I,
6. Jasmolin II,

Das Spray kommt meistens in 25%iger Paraffinöl-Lösung in den Handel. Der klassische Synergist für Pyrethrin-Extrakte ist Piperonylbutoxid. Sesamin und ähnliche Verbindungen sowie Piperine kommen ebenfalls zum Einsatz.

Sämtliche Pyrethrine sind Ester der Chrysanthemsäuren. Die Produkte der Verseifung, Pyrethrolon und Chrysanthemsäure, haben keine insektizide Wirkung (siehe z. B. L. Feinstein und M. Jacobson, *Insecticides occurring in higher plants, The chemistry of natural products*, 1953, Seite 423 u. ff., sowie L. Crombie und M. Elliott, *Chemistry of the natural pyrethrins*, ebenda, Band 19, Seite 120 u. ff. und die darin enthaltene Literatur).

Einige der klassischen Formulierungen für Pyrethrin sind wie folgt:

Haushaltsspray von hoher Qualität

25% Pyrethrin-Extrakt	50 g
Piperonylbutoxid	50 g
Öl als Lösungsmittel, qs	10 l

Wasserhaltiges Aerosol-Insektizid für fliegende Insekten mit chloriertem Lösungsmittel

25% Pyrethrin-Extrakt	1,00% g/g
Piperonylbutoxid	1,25% g/g
Emulgator (Emcol 14 A)	2,00% g/g
Antioxidanz (Epoxol 9-5)	0,50% g/g

Lösungsmittel (Shellsol T)	8,00% g/g
Chlorothene N. U.	20,00% g/g
Destilliertes Wasser	27,25% g/g
Butan	40,00% g/g

(siehe empfohlene Formulierung des Pyrethrum Bureau, Nakuru, Kenya).

Da Pyrethrin relativ instabil ist und die Synergiste wesentlich zur insektiziden Wirkung beitragen, wurden viele Versuche unternommen, die Stabilität und die synergistische Wirkung von Pyrethrin zu erhöhen. Ferner spielt die Teilchengröße der Sprühlösung eine wesentliche Rolle bei der Wirkung des Insektizids (siehe z. B. die Zusammenfassung von R. Balzarotti, *Active ingredients and formulations for household aerosol insecticides, Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 113, Seite 117 und ff., 1987).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch biologische Synergiste und verbesserte Galenik, die Wirksamkeit sowie die Lagerstabilität von Pyrethrin zu erhöhen.

Wir haben nun überraschend festgestellt, daß eine Mischung von Piperonylbutoxid mit Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl, einzeln oder in Mischung, die insektizide Wirkung von Pyrethrin wesentlich erhöht. Die Mischung von Pyrethrin-Extrakt, Piperonylbutoxid, Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl wird mit einem geeigneten Emulgator in eine klare Emulsion gebracht. Die Emulsion wird mit einer geeigneten organischen Säure gepuffert, und zwar in einem pH-Bereich von 3,0 bis 5,0. Diese Formulierung zeigt eine ausgezeichnete Stabilität bei Langzeitlagerung bei Raumtemperatur.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden näher beschrieben.

Beispiel 1

Pyrethrum-Extrakt	0,50 g
Piperonylbutoxid	0,50 g
Ätherische Öle*)	0,50 g
Cremophor RH 410	10,00 g
Zitronensäure	0,08 g
Tri-Kalium-citrat	0,18 g
E-Wasser	88,24 g
Gesamt	100,00 g

*) Ätherische Öle: Terpentinöl: 1 Teil
Lavendelöl: 1 Teil
Citronellöl: 1 Teil

Nacheinander werden in ein geeignetes Gefäß Cremophor RH 410, Pyrethrum-Extrakt, Piperonylbutoxid eingewogen und homogen gerührt. Die bereits fertiggestellte Mischung der ätherischen Öle wird langsam unter Rühren und leichtem Erwärmen auf ca. 30–35°C hinzugegeben.

Zitronensäure und Tri-Kalium-citrat werden in Wasser gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben. Falls notwendig wird mit KOH- bzw. HCl-Lösung auf pH 4,0 eingestellt. Man erhält eine klare, gelblich gefärbte Lösung mit einem pH-Wert von 4,0, die sofort verwendet werden kann.

Die insektizide Wirkung der Formulierung gemäß Beispiel 1 wurde gegen eine gängige Formulierung (0,5% Pyrethrin-Extrakt, 0,5% Piperonylbutoxid, in Wasser beschallt zu einer milchigen Emulsion) bei der Stubenfliege (*Musca vulgaris*) getestet. Das Ergebnis ist wie folgt:

BEST AVAILABLE COPY

	Nach Herstellung	Nach 12 Monaten bei RT	
Formulierung gemäß Beispiel 1	100°)	95	5
Formulierung gemäß Beispiel 1, jedoch ohne ätherische Öle	70	65	10
Gängige Formulierung	60	30	

°) als 100% gesetzt.

Beispiel 2

Pyrethrum-Extrakt	0,75 g		
Piperonylbutoxid	0,75 g		
Ätherische Öle*)	1,00 g	20	
Cremophor RH 410	15,00 g		
Zitronensäure	0,06 g		
Tri-Natrium-citrat	0,20 g		
E-Wasser	82,24 g		
Gesamt	100,00 g	25	

*) Ätherische Öle: Terpentinsöl: 1 Teil
Citronellöl: 1 Teil

Nacheinander werden in ein geeignetes Gefäß Cre-
mophor RH 410, Pyrethrum-Extrakt, Piperonylbutoxid
eingewogen und homogen gerührt. Die bereits fertigge-
stellte Mischung der ätherischen Öle wird langsam un-
ter Rühren und leichtem Erwärmen auf ca. 30–35°C
hinzugegeben.

Zitronensäure und Tri-Natrium-citrat werden in Was-
ser gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zuge-
geben. Falls notwendig wird mit NaOH- bzw. HCl-Lö-
sung auf pH 4,5 eingestellt.

Man erhält eine klare, gelblich gefärbte Lösung mit
einem pH-Wert von 4,5, die sofort verwendet werden
kann.

Die insektizide Wirkung der Formulierung gemäß
Beispiel 1 wurde gegen eine gängige Formulierung
(0,75% Pyrethrin-Extrakt, 0,75% Piperonylbutoxid, in
Kohlenwasserstoff (Shellsol T) gelöst), bei Würmern ge-
testet. Das Ergebnis ist wie folgt:

	Nach Herstellung	Nach 12 Monaten bei RT	
Formulierung gemäß Beispiel 1	100°)	95	55
Formulierung gemäß Beispiel 2, jedoch ohne ätherische Öle	25	25	
Gängige Formulierung	20	15	60

°) als 100% gesetzt.

- Leerseite -